



11 1.568.382

BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt 147.468 - Paris.
(22) Date de dépôt 9 avril 1968, à 14 h 45 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 14 avril 1969.
(46) Date de publication de l'abrégié descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 23 mai 1969 (n° 21).
(51) Classification internationale C 07 c/C 07 d.

(54) Procédé d'obtention d'acrylates et de méthacrylates.

- (72) Invention : F.N. Bodnarjuk, M.A. Korshunov, V.E. Lazarians, V.M. Melekhov et V.S. Mikhlin.
(71) Déposant : NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT MONOMEROV DLYA SINTE-TICHESKOGO KAUCHUKA, résidant en U.R.S.S.

Mandataire : Office de Brevets Z. Weinstein, 20, avenue de Friedland, Paris (8^e).

(30) Priorité conventionnelle :

- (32) (33) (31) Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11,
§ 7, de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902.

La présente invention concerne les procédés d'obtention d'acrylates et de méthacrylates.

Elle concerne plus spécialement les procédés d'obtention d'acrylates et de méthacrylates des monoalcools et polyalcools 5 supérieurs, aminés ou non.

On connaît déjà les procédés principaux suivants pour obtenir des acrylates et méthacrylates supérieurs: 1) estérification des alcools par les acides ou leurs chlorures; 2) trans-estérification des esters alcoyliques inférieurs par des alcools supérieurs.

10 Le meilleur et le plus employé est un procédé de trans-estérification qui se distingue des autres procédés par le fait qu'il utilise des matières de départ peu coûteuses et facilement accessibles, par sa simplicité au point de vue technologique et par des rendements élevés en monomères finals. L'opération consiste à chauffer un mélange 15 constitué d'un alcanol ou aminoalcanol supérieur et d'un ester alcoylique pris en excès et dérivant d'un acide non saturé, en présence de catalyseurs de trans-estérification et d'inhibiteurs de polymérisation, avec élimination simultanée de l'alcanol inférieur formé dans le mélange réactionnel.

20 On a utilisé dans le processus, en tant que catalyseurs, divers acides (acide sulfurique, acide para-toluenesulfonique, etc.), hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins, ainsi que les alcoolates de titane et d'aluminium. S'il s'agit de préparer des esters alcoyliques aminés, seuls les catalyseurs à caractère basique sont utilisables.

25 Le procédé d'obtention des esters alcoyliques et aminoalcoyliques supérieurs des acides acrylique et méthacrylique par trans-estérification des esters alcoyliques inférieurs de ces acides, avec utilisation des catalyseurs précités présente un certain nombre d'inconvénients.

En présence de catalyseurs acides, notamment l'acide sulfurique 30 concentré, l'acide para-toluenesulfonique, etc., la réaction se déroule à une faible vitesse et dure jusqu'à 10 heures et plus. Par suite du chauffage prolongé en présence d'acides forts, une partie considérable des esters initiaux et finals des acides non saturés se polymérisent et se résinifient, malgré la présence dans le mélange d'inhibiteurs 35 efficaces. Le processus doit s'opérer dans un matériel spécial résistant aux acides, et avant de procéder à l'isolation des esters non saturés supérieurs finals, il est indispensable d'effectuer une neutralisation de l'acide présent dans le mélange réactionnel. Les rendements en esters alcoyliques supérieurs d'acides non saturés ainsi 40 obtenus ne dépassent que rarement 80% du rendement théorique, alors que les rendements en esters de polyalcools, notamment les polyéthyleneglycols, ne dépassent pas 60 à 70% du rendement théorique.

Les alcoolates de métaux alcalins, par exemple du sodium, sont les catalyseurs de trans-estérification les plus efficaces, mais par

suite de leur réactivité élevée dans les conditions où se déroule le processus, ils catalysent certaines réactions secondaires: fixation des alcools sur les doubles liaisons, résinification des réactifs, polymérisation des esters initiaux et finals. Les alcoolates de sodium 5 réagissent avec les esters pour donner des sels sodiques qui se précipitent, ce qui complique l'isolement des produits visés. Etant donné que les réactions secondaires énumérées sont favorisées par l'augmentation de la concentration des alcoolates de sodium dans le mélange réactionnel, ainsi que du fait qu'ils se prêtent à la formation 10 de sels sodiques d'acides non saturés, on se trouve dans l'obligation d'introduire les alcoolates de sodium dans le mélange réactionnel, non en une seule fois, mais progressivement, en les ajoutant par petites doses tout au long du processus. La manipulation des métaux alcalins et la préparation de leurs alcoolates nécessitent, en raison 15 des dangers d'inflammation et d'explosion, une stricte observation de précautions spéciales, ce qui entrave l'utilisation industrielle de ces produits.

La vitesse de trans-estérification des acrylates et méthacrylates d'alcoyle inférieurs par les monocalcools primaires, aminés ou non, en 20 présence d'alcoolates de titane, est voisine de la vitesse de cette même réaction opérée en présence d'alcoolates de sodium. La vitesse de la réaction en présence d'alcoolates de titane diminue sensiblement avec l'augmentation du degré d'empêchement stérique du groupement oxydrile. Ainsi, par exemple, en présence d'alcoolates de titane, la 25 vitesse de trans-estérification des esters méthyliques par les amino-2-isopropanols est nettement inférieure à celle de la trans-estérification par les amino-2-éthanols, alors que la trans-estérification par les diamino-1,3-isopropanols ne se déroule pratiquement pas. La vitesse de trans-estérification de l'acrylate de méthyle et du 30 méthacrylate de méthyle par les polyalcools aminés ou non, est également très basse en présence d'alcoolates de titane.

Lorsqu'on isole certains esters alcoyliques et aminoalcoyliques supérieurs par distillation sous vide, les monomères contiennent des impuretés sous forme d'alcoolates de titane, qui sont des produits 35 volatils. Dans ce cas, il est nécessaire de séparer préalablement les alcoolates de titane des produits de réaction par lavage avec des solutions de citrate de sodium ou de potassium.

Les alcoolates d'aluminium sont de loin moins efficaces comme catalyseurs en comparaison des catalyseurs signalés plus haut. Pour 40 que le processus se déroule à fond en leur présence, on doit maintenir le mélange en ébullition pendant plusieurs dizaines d'heures, ce qui provoque la polymérisation de quantités considérables d'esters initiaux et finals.

La présente invention se propose de mettre au point un procédé 45 d'obtention d'esters acryliques et méthacryliques d'alcools et

d'aminoalcools avec des rendements élevés, qui soit dépourvu des inconvénients précités inhérents au processus en question, ou qui permette de réduire ces inconvénients au minimum. La présente invention élargit l'éventail des catalyseurs efficaces utilisables dans les 5 procédés de trans-estérification et d'alcoolysée.

Conformément à la présente invention, l'opération de trans-estérification d'esters alcyliques inférieurs des acides α , β -éthyléniques par des monoalcools et polyalcools, aminés ou non, est réalisée avec utilisation, comme catalyseurs, de métaux alcalino-terreux, notamment le magnésium ou le calcium, ou d'alcoolates de ces 10 métaux.

Les métaux alcalino-terreux et leurs alcoolates ne sont pas, en règle générale, moins efficaces comme catalyseurs en comparaison des métaux alcalins et leurs alcoolates, en catalysant d'ailleurs dans un 15 degré bien moindre les réactions secondaires. Ainsi, par exemple, les alcoolates de magnésium et de calcium ne provoquent pas la résinification et la coloration des produits et ne réagissent pas avec les esters avec formation de sels, même en cas d'ébullition prolongée du mélange réactionnel. Vu ce qui vient d'être dit, toute la quantité 20 d'alcoolates de métaux alcalino-terreux peut être introduite en une fois, ce qui simplifie le processus. On peut également ajouter progressivement au mélange réactionnel les alcoolates de métaux alcalino-terreux, notamment le méthylate de magnésium, sous la forme 25 d'une solution dans du méthanol. La mise en oeuvre des métaux alcalino-terreux et de leurs alcoolates n'exige pas de précautions spéciales, qui doivent être nécessairement observées lorsqu'on opère avec les métaux alcalins et leurs alcoolates, corps qui présentent des dangers d'incendie et d'explosion.

En cas d'obtention d'acrylates par trans-estérification avec 30 utilisation d'alcoolates de magnésium ou de calcium, quoique la réaction secondaire d'addition des alcools sur les doubles liaisons ait lieu, elle est moins marquée qu'en cas d'utilisation d'alcoolates de métaux alcalins, ce qui permet d'obtenir des acrylates avec des rendements satisfaisants.

Le procédé est mis en oeuvre de la manière suivante.
Le mélange d'un alcool supérieur avec un ester alcylique inférieur d'acide non saturé, un inhibiteur de polymérisation et un alcoolate de métal alcalino-terreux, est chauffé dans un ballon relié à une colonne de rectification, en chassant par distillation l'alcanol 40 inférieur formé en mélange avec un excédent d'ester de départ. Après la formation et la séparation par distillation de la quantité voulue d'alcanol inférieur, on chasse du mélange par distillation l'ester inférieur de départ n'ayant pas réagi, et on purifie le monomère final qui demeure dans le ballon par distillation sous vide ou par un autre

procédé quelconque.

Dans le cas où l'on utilise un métal alcalino-terreux, on dissout au préalable ce dernier dans l'alcool ou aminoalcool de départ, par chauffage en présence de traces d'iode, on ajoute ensuite à la 5 solution d'alcoolate ainsi obtenue l'ester alcoylique inférieur d'acide non saturé et l'inhibiteur, et on conduit la réaction de la manière habituelle.

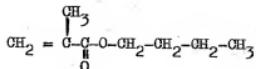
Le rapport molaire entre l'ester alcoylique inférieur et le monoalcool peut être compris entre 1,2:1 et 5:1, de préférence entre 10 1,5:1 et 3:1. En cas de polyalcools, ce rapport est augmenté d'un nombre de fois égal au nombre de fonctions alcool renfermées dans leur molécule. La proportion du catalyseur est de 0,1 à 10% (en proportion molaire), de préférence de 0,5 à 4%, en calculant sur la base de la quantité d'alcool ou d'aminoalcool mis en jeu dans la réaction.

15 En qualité d'inhibiteurs de polymérisation on a utilisé des phénols, des naphtols, des amines aromatiques, des phénols aminés et d'autres composés, par exemple l'hydroquinone, le di- β -naphtol, la diphenyl-p-phénylenediamine, la p-oxydiphenylamine, la phénethiazine. Les meilleures inhibiteurs sont l'hydroquinone et la phénethiazine. 20 prises en proportions allant de 0,01 à 3,0% en poids, de préférence de 0,1 à 1,0% en poids, en calculant sur la quantité d'ester alcoylique inférieur engagé dans la réaction.

Etant donné que la trans-estérification des méthacrylates d'alcoyle inférieurs se déroule en présence d'alcoolates de magnésium 25 pendant un court laps de temps jusqu'à un taux de conversion de presque 100% et sans coloration appréciable, les monomères finals peuvent être séparés des autres produits de réaction sans avoir recours à une distillation sous pression réduite. A cette fin, après avoir chassé par distillation l'excédent d'ester inférieur de départ, on élimine 30 l'inhibiteur et le catalyseur des produits résultant de la réaction, soit par lavage avec une solution d'alcali puis avec de l'eau, soit en les faisant passer à travers une couche d'adsorbant. On obtient en définitive, avec des rendements élevés, des méthacrylates d'alcools et polyalcools supérieurs, aminés ou non, sous la forme de liquides 35 incolores ou faiblement colorés qui, par leurs constantes, leur analyse et leur aptitude à la polymérisation, ne se distinguent pratiquement pas des échantillons séparés par distillation sous pression réduite.

L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, caractéristiques et avantages de celle-ci apparaîtront au cours de la description explicative qui va suivre, de huit modes de réalisation de l'invention (dans les conditions de laboratoire), donnés uniquement à titre 40 d'exemple.

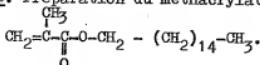
Exemple 1. Préparation du méthacrylate de n-butyle.



a) On charge dans un ballon doté d'un thermomètre et d'un dispositif servant à introduire périodiquement le catalyseur, et relié à une colonne de rectification, 74,1 g (1,0 mole) de n-butanol, 150 g (1,5 mole) de méthacrylate de méthyle et 1 g d'hydroquinone. On porte le mélange à ébullition et on ajoute, durant 15 mm, 12 ml d'une solution à 0,5% de méthylate de magnésium dans du méthanol absolu. Le méthanol résultant de la réaction et introduit avec le catalyseur est chassé par distillation, en mélange avec du méthacrylate de méthyle, par le haut de la colonne, à des températures de vapeurs allant de 64 à 66°C; les dernières portions de méthanol sont distillées, vers la fin de la réaction, à des températures plus élevées, atteignant 70 à 80°C. On distille pendant deux heures 52 g d'un mélange contenant 59,8 g de méthanol, ce qui correspond, en tenant compte du méthanol introduit dans la réaction avec le catalyseur, à un taux de conversion de 97% du butanol de départ. En distillant les produits de réaction sous pression réduite dans une colonne courte, on obtient, outre le méthacrylate de méthyle non entré en réaction, 134,5 g (94,7% du rendement théorique) de méthacrylate de n-butyle. La température d'ébullition du produit obtenu est de 50°C/10 mm de Hg ; $n_{D}^{20} = 1,4230$.

b) On charge dans l'appareil décrit pour l'exemple 1a, 74 g (1 mole) de n-butanol, 0,5 g de copeaux de magnésium et un cristal d'iode. On maintient le mélange en ébullition pendant 10 minutes, jusqu'à la dissolution du magnésium, on ajoute 150 g (1,5 mole) de méthacrylate de méthyle contenant 1 g d'hydroquinone dissoute, et on conduit la réaction de la manière décrite par l'exemple 1a. Au bout de 110 minutes on recueille par distillation 41,3 g d'un mélange contenant 31,35 g de méthanol, ce qui correspond à un taux de conversion de 98% du n-butanol de départ. Par distillation des produits issus de la réaction, on obtient 135,1 g (95,3% du rendement théorique) de méthacrylate de n-butyle, dont la température d'ébullition est de 56-57°C/14 mm de Hg.

Exemple 2. Préparation du méthacrylate de n-hexadécyle



a) On charge dans l'appareil destiné à la trans-estérification décrit pour l'exemple 1a, 72,7 g (0,3 mole) d'alcool cétylique (le n-hexadécanol), 80 g (0,8 mole) de méthacrylate de méthyle, 2 g d'hydroquinone et 2,5 g de butylate de magnésium solide. Au bout de 160 minutes, la réaction est réalisée à 98% (d'après la quantité de

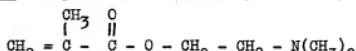
méthanol dégagé). On chasse du mélange, par distillation sous pression réduite, le méthacrylate de méthyle non entré en réaction, on dilue le résidu dans un volume égal d'éther diéthylique, on lave avec une solution à 10% de soude caustique jusqu'à disparition de la coloration de la couche alcaline, puis on lave à l'eau. La couche organique est filtrée, l'éther diéthylique est chassé par distillation, en évitant de chauffer le monomère au-delà de 50°C; le monomère résiduel est maintenu pendant 20 à 30 minutes sous une pression résiduelle de 1 à 3 mm de Hg, en vue d'éliminer les traces d'éther diéthylique, de méthacrylate de méthyle et d'eau. On obtient 89,1 g (95,6% du rendement théorique) de méthacrylate de n-hexadécyle sous la forme d'un liquide huileux limpide légèrement coloré; $n_D^{20} = 1,4518$.

b) on effectue une expérience dans les conditions de l'exemple 2a à cette différence près, qu'en qualité d'inhibiteur on prend 1 g de α -nitroso- β -naphtol. La réaction terminée, on chasse par distillation le méthacrylate de méthyle n'ayant pas réagi et on soumet le résidu à une distillation sous un vide poussé. On obtient 87,6 g (94,2% du rendement théorique) de méthacrylate de n-hexadécyle, dont la température d'ébullition est de 154-155°C/0,35 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4516$.

En vue de débarrasser le monomère du α -nitroso- β -naphtol, on dilue dans l'éther diéthylique et on lave avec une solution à 10% de soude caustique, de la manière précédemment décrite pour l'exemple 2a.

On obtient 83,9 g (90,1% du rendement théorique) de méthacrylate de n-hexadécyle dont la température de fusion est de 15,1°C; $n_D^{20} = 1,4512$. Trouvé, en %: C 77,8; 77,64; H 12,46; 12,54; C₁₀H₃₈O₂. Calculé, en %: 77,36; H 12,33.

Exemple 3. Préparation du 2-diméthylaminoéthyl méthacrylate.



On charge dans un ballon doté d'un thermomètre et relié à une colonne de rectification, 26,7 g (0,3 mole) de 2-diméthylaminoéthanol, 60 g (0,6 mole) de méthacrylate de méthyle, 0,6 g de phénethiazine et 0,5 g de méthylate de magnésium solide. On met le mélange en ébullition, en chassant par distillation le méthanol résultant de la réaction en mélange avec du méthacrylate de méthyle à des températures de vapeurs allant de 64,2 à 66°C. Au bout de 40 minutes, on recueille 11,5 g d'un mélange contenant 8,6 g de méthanol, ce qui correspond à un taux de conversion de 89,6%. Pendant les 20 minutes qui suivent on distille, à des températures de vapeurs allant de 68 à 80°C, encore 1,4 g de mélange contenant 0,6 g de méthanol; la quantité totale de méthanol dégagé se chiffre à 9,2 g (96% du rendement théorique). On chasse du mélange limpide incolore, par distillation sous pression réduite, le méthacrylate de méthyle non entré en réaction; en distillant le résidu sous vide dans une colonne courte sous forme d'arbre, on obtient 41,1 g

(87,4% du rendement théorique) de 2-diméthylaminoéthyl-méthacrylate ayant les caractéristiques suivantes:

Température d'ébullition = 69-70°C/11 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4396$; $d_4^{20} = 0,9321$. $MR_D = 44,27$. Trouvé, en %: N 8,72; 8,94.

5 $C_8H_{15}NO_2$. Calculé, en %: N 8,91. Avant de chasser par distillation le méthacrylate de méthyle, on peut ajouter aux produits issus de la réaction l'acide acétique en proportion suffisante pour neutraliser le méthylate de magnésium.

Chlorhydrate. Température de fusion = 122-122,5°C (dans le benzène).

10 Trouvé, en %: N 7,08; 7,15; $C_8H_{16}ClNO_2$. Calculé, en %: N 7,20.

Iodure de méthylate. Température de fusion = 137-137,5° (dans l'acétone). Trouvé, en %: N 4,7; 4,83. $C_9H_{18}INO_2$. Calculé, en %: N 4,91.

15 b) Suivant une technique analogue, on effectue la réaction entre 17,8 g (0,2 mole) de 2-diméthylaminoéthanol et 40 g (0,4 mole) de méthacrylate de méthyle en présence de 0,6 g d'éthylate de calcium solide et 0,4 g de phénthiazine.

Au bout de deux heures, le taux de conversion (déterminé d'après le méthanol dégagé) est de 93% du taux théorique. En distillant les produits issus de la réaction sous pression réduite, on obtient 26,4 g (84,1% du rendement théorique) de 2-diméthylaminoéthylméthacrylate dont la température d'ébullition est de 69-70°C/11 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4395$.

25 Suivant une technique analogue, par trans-estérisation du méthacrylate ou du méthacrylate de méthyle en présence de méthylate de magnésium et de phénthiazine, on obtient les aminoesters suivants:

Acrylate de 2-diméthylaminoéthyle

$CH_2=CH-C(=O)-O-CH_2 - CH_2N(CH_3)_2$, température d'ébullition 61,5-63°C/13 mm de Hg;

$n_D^{20} = 1,4372$; $d_4^{20} = 0,9406$; $MR_D = 39,85$, calculé 39,65.

30 Trouvé, en %: N 9,94; 9,83. $C_7H_{13}NO_2$. Calculé, en %: N 9,78.

Méthacrylate de 2-diméthylaminoisopropyle

$CH_2=\overset{CH_3}{C}-\overset{O}{C}-O-CH-\overset{CH_3}{C}(=O)-CH_2N(CH_3)_2$, température d'ébullition 80-81°C/22 mm de Hg;

35 $n_D^{20} = 1,4345$; $d_4^{20} = 0,9114$. $MR_D = 48,97$, calculé 48,90.

Trouvé, en %: N 8,29; 8,04. $C_9H_{17}NO_2$. Calculé, en %: N 8,18.

Méthacrylate de 3-diméthylaminopropyle

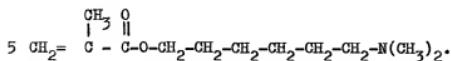
$CH_2=\overset{CH_3}{C}-\overset{O}{C}-O-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$.

40 Température d'ébullition 80,5°C/9 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4418$; $d_4^{20} = 0,9528$.

$\text{MR}_D = 48,91$, calculé 48,90. Trouvé, en %: N 8,03; 8,14.

$\text{C}_{9\text{H}_{17}\text{NO}_2}$. Calculé, en %: N 8,18.

Méthacrylate de 6-diméthylaminohexyle

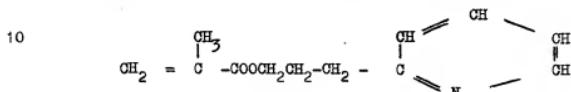


Température d'ébullition $109-114^\circ/0/2$ mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4480$; $d_4^{20} = 0,9106$.

$\text{MR}_D = 62,70$, calculé 62,74. Trouvé, en %: N 6,44; 6,58.

$\text{C}_{12\text{H}_{23}\text{NO}_2}$. Calculé, en %: N 6,56.

Exemple 4 Préparation du méthacrylate de 2-(2-pyridyle)-éthyle.

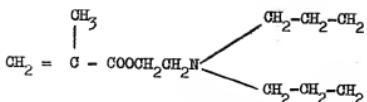


On charge dans l'appareil destiné à la trans-estérification 61,6 g (0,5 mole) de 2-(2-pyridyle)-éthanol, 100 g (1,0 mole) de méthacrylate de méthyle et 0,3 g d'hydroquinone. On porte le mélange 15 à 100°C , on ajoute 2 ml d'une solution à 10% de méthylate de magnésium dans du méthanol absolu et on distille le mélange de méthanol avec du méthacrylate de méthyle à des températures de $64,5$ à 66°C . Au cours de la réaction, on ajoute encore, à trois reprises, de la solution de catalyseur, à raison de 1 ml chaque fois. Au bout de trois heures, on 20 recueille 18,9 g de méthanol distillé, ce qui correspond, compte tenu du méthanol ajouté avec le catalyseur, à un taux de conversion de 96,5%. On ajoute au mélange 0,6 g d'acide acétique glacial, en vue de la neutralisation du méthylate de magnésium, et on chasse par distillation sous pression réduite le méthacrylate de méthyle. On fait 25 passer le résidu à travers 20 ml d'anionite, ou résine échangeuse d'anions fortement basique AB-17 sous forme alcaline. On obtient 89,7 g (94,1% du rendement théorique) de méthacrylate de 2-(2-pyridyle)-éthyle sous la forme d'un liquide faiblement coloré avec $n_D^{20} = 1,5080$. Trouvé, en %: N 6,99; 7,08; $\text{C}_{11\text{H}_{13}\text{NO}_2}$. Calculé, en %: N 7,32.

30 La teneur en hydroquinone est de 0,0026% en poids.

Par distillation de ce produit sous vide, on obtient 80,25 g du monomère incolore dont la température d'ébullition est de $100-103^\circ\text{C}/0,65$ mm de Hg; $n_D^{20} = 1,5093$; $d_4^{20} = 1,0700$. $\text{MR}_D = 53,44$, calculé: 54,52. Trouvé, en %: N 7,28; 7,21. $\text{C}_{11\text{H}_{13}\text{NO}_2}$. Calculé, en %: N 7,32.

35 Exemple 5. Préparation du méthacrylate de 2-(N-hexaméthylène-imino)-éthyle.



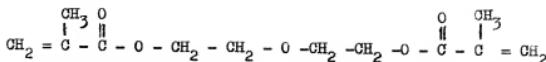
On charge dans l'appareil destiné à la trans-estérification et 5 décrit dans l'exemple 1a, 28,6 g (0,2 mole) de 2-(N-hexaméthylène-imino)-éthanol, 0,2 g de magnésium métallique sous la forme de copeaux et un cristal d'iode. On chauffe le mélange pendant 50 minutes à des températures comprises entre 180 et 190°C jusqu'à la dissolution complète du magnésium. On ajoute à la solution 40 g de méthacrylate 10 de méthyle et 0,5 g de phénethiazine et on chasse par distillation le méthanol formé. La quantité de méthanol dégagé a été, au bout de 10 minutes, de 85%, et au bout de 25 minutes de 96% de la quantité calculée. Après avoir ajouté 0,6 ml d'acide acétique, on soumet le mélange à une distillation sous vide. On obtient 38,8 g (92,2% du rendement théorique) 15 de méthacrylate de 2-(N-hexaméthylène-imino)-éthyle dont la température d'ébullition est de 92-94°C/1 mm de Hg ; $n_D^{20} = 1,4752$; $d_4^{20} = 0,9804$; $M_R = 60,70$, calculé 60,54. Trouvé, en % : N 6,74 ; 6,68. $C_{12}H_{21}NO_2$. Calculé, en % : N 6,68.

Exemple 6. Préparation de l'acrylate de 2-diéthylamino-éthyle.

20 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. On charge dans l'appareil destiné à la trans-estérification et décrit dans l'exemple 1a, 23,4 g (0,2 mole) de 2-diéthylaminoéthanol, 52 g (0,4 mole) d'acrylate de n-butyle, 1 g de phénethiazine et 2 g de n-butylate de magnésium solide. Le mélange est maintenu en 25 ébullition sous une pression résiduelle d'azote allant de 140 à 150 mm de Hg, en chassant par distillation le n-butanol résultant de la réaction, en mélange avec de l'acrylate de butyle, les températures de vapeurs régnant dans la tête de la colonne étant comprises entre 77 et 80°C. On recueille au bout de trois heures 13,4 g de n-butanol 30 résultant de la réaction, ce qui correspond à un taux de conversion de 90,6%. Le mélange réactionnel subit une distillation sous vide dans une colonne courte sous forme d'arbre. On obtient 16,7 g (48,7% du rendement théorique) d'acrylate de 2-diéthylaminoéthyle dont la température d'ébullition est de 69°C/6 mm de Hg ; $n_D^{20} = 1,4425$; $d_4^{20} = 0,9248$. $M_R = 48,98$, calculé, 48,69. Trouvé, en % : N 8,05 ; 8,21. $C_9H_{17}NO_2$. Calculé, en % : N 8,18.

Chlorhydrate. Température d'ébullition 99,5-100, 5°C (recristallisation dans du benzène). Trouvé, en % : Cl 17,40 ; 17,16. $C_9H_{18}ClNO_2$. Calculé, en % : Cl 17,17.

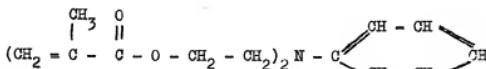
40 Exemple 7. Préparation du diméthacrylate de diéthylèneglycol.



On charge dans l'appareil destiné à la trans-estérification 21,24 g (0,2 mole) de diéthylèneglycol, 100 g (1 mole) de méthacrylate de méthyle et 0,25 g de α -nitroso β -naphtol. Le mélange est porté à ébullition et additionné de 10 ml d'une solution à 8,5% de méthylate de magnésium dans du méthanol absolu. Au bout de 100 minutes on recueille 26,8 g d'un mélange distillé contenant 20,1 g de méthanol, ce qui correspond, compte tenu du méthanol introduit dans le mélange réactionnel avec le catalyseur, à un taux de conversion de 99% du diéthylèneglycol de départ. Par rectification sous vide des produits résultant de la réaction, on obtient 41,75 g (86,3% du rendement théorique) de diméthacrylate de diéthylèneglycol.

Température d'ébullition 114-117°C/1 mm de Hg; $n_D^{20} = 1,4588$. Trouvé,
en %: C 59,66; 59,80; H 7,73; 7,65. $C_{12}H_{18}O_5$. Calculé, en %: C 59,50;
H 7,44.

Exemple 8. Préparation du diméthacrylate de N-phényldiéthanolamine.



On porte à 90°C un mélange de 18,1 g (0,1 mole) de N-phényldiéthanolamine, 40 g (0,4 mole) de méthacrylate de méthyle et 0,4 g d'hydroquinone, et on ajoute 2 ml d'une solution monomolaïque (à 8,5%) de méthylate de magnésium dans du méthanol. Au bout de 10 minutes on ajoute encore 1 ml de catalyseur. La température du bain chauffant est maintenue dans les limites nécessaires à la séparation par distillation du méthanol qui prend naissance au cours de la réaction. Au bout de 110 minutes, on recueille 8,95 g de méthanol, ce qui correspond à 98% de la quantité calculée. On ajoute au mélange 0,5 g d'acide acétique et on chasse par distillation sous vide le méthacrylate de méthyle non entré en réaction. Le résidu est dilué dans un volume égal d'éther diéthylique, lavé avec une solution à 10% de soude caustique (à trois reprises à raison de 20 ml), puis avec 30 ml d'une solution à 40% de potasse, et séché sur la potasse sèche. Le solvant est chassé par distillation sous pression réduite, le résidu est maintenu pendant 10 minutes sous une pression résiduelle de 1 mm à la température normale. On obtient 27,3 g (86,2% du rendement théorique) de diméthacrylate de N-phényldiéthanolamine sous la forme d'un liquide huileux limpide incolore avec $n_{D}^{20} = 1,5370$. Trouvé, en %: C 67,88; 67,89; H 7,55; 7,47; N 4,49; 4,48. C₁₈H₂₃N₂O₄. Calculé, en %: C 68,11; H 7,31; N 4,41. L'équivalent de neutralisation est de 312,5; calculé 317.

Au cours de sa conservation dans un frigorifique, le produit

se cristallise (température de fusion 55-57, 5°C) (recristallisation dans l'éther).

Quelques autres exemples illustrant la pratique de la présente invention sont résumés dans le tableau 1.

5 Les caractéristiques des monomères obtenus sont données dans le tableau 2.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents 10 techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées selon l'esprit de l'invention.

R E S U M E

La présente invention a essentiellement pour objet un procédé d'obtention d'esters acryliques et méthacryliques de monoalcools et 15 polyalcools supérieurs aminés ou non, par trans-estérification catalytique d'esters alcooliques inférieurs des acides acrylique et méthacrylique avec des monoalcools ou polyalcools supérieurs, aminés ou non, par chauffage en présence d'inhibiteurs de polymérisation, ledit procédé étant remarquable notamment en ce qu'en tant que catalyseurs on 20 utilise des métaux alcalino-terreux ou leurs alcoolates.

M. Bleau, 1



卷之三

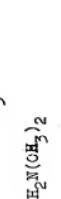
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
14	N-OCH ₂ CH ₂ NHCO ₂ H ₅ -tert. (2)	1,0:0,5	Mg(OCH ₃) ₂	phénethiazine	150	98	80,5	
15	N-OCH ₂ CH ₂ NH-C ₆ H ₅ (3)	1,1:0,5	Mg(OCH ₃) ₂	diphényl-pyrazépinéminé	90	99,5	76	
16	M-OCH ₂ CH ₂ NH- 	0,45:0,15	Mg(OCH ₂ H ₅) ₂	phénethiazine	-	-	78,2	
17	M-OCH ₂ OH ₂ CH ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	0,3:0,1	Mg(OCH ₃) ₂	phénethiazine	45	98	90,8	
18	M-OH 	0,45:0,20	Mg(OCH ₂ H ₅) ₂	phénethiazine	-	-	83,7	
19	A-COOCH ₂ CH ₂ NHCO ₂ H ₅ -tert. (5)	0,5:0,2	Mg(OCH ₂ H ₅) ₂	phénethiazine	150	69,3	42,1	

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
20	$\text{N-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{CH}_2\text{OH}_2\text{O-N}$ (6)		1,45:0,29	$\text{Mg(OCH}_3)_2$	$\text{<-nitroso-}\beta\text{-naphthol}$	120	99,0	85,9
21	$(\text{N-OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (7)	0,5:0,1		$\text{Mg(OCH}_3)_2$	hydroquinone	55	98,3	95,5
22	$(\text{N-OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$	0,4:0,1		$\text{Mg(OCH}_3)_2$	phenothiazine	90	95,5	86
23	$(\text{N-OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2-\text{CH=OII}_2$	0,4:0,1		$\text{Mg(OCH}_3)_2$	phenothiazine	-	-	88,7
24	$(\text{N-OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$	0,5:0,1		$\text{Mg(OCH}_3)_2$	phenothiazine	130	97	85,9

T bleau: 2

désigne $\text{CH}_2=\text{H} = 0 - ;$ désigne $\text{CH}_2 = 0 - 0 - ;$

N° des exemples	Séries	Température d'bullition $n_{D}/\text{fm} \text{ et } \lg$	n_D^{20}	d' C m. pour n_D^{20}			f. N C. tensé
				3	4	5	
1	1-0-0-1 / 1-n (1)	97-17/1-1,5	1,4420	-	-	-	9
10	$\text{CH}_2=\text{H}(1-\text{H}_2)$	97/8	1,4445	5,206	53,57	51,71	7,49
11	1-0-1 / 1,1(1-1,1-H=CH ₂) ₂	74-76/1	1,4535	0,9230	66,20	66,43	6,15
12	$\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$	83/0,5	1,4634	1,0156	57,78	57,77	6,57
13	$\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$	7/1	1,4695	0,6106	55,16	55,93	6,55
14	$\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{H}-\text{CH}_2-$	7/10	1,4720	0,6104	55,17	55,47	7,16

	2	3	4	5	6	7	8	9
15	M-OCH ₂ OH ₂ NH-O- ₆ H ₅	120-125/1 25-26°d fusion	1,5441 1,0761	-	-	7,10 7,08	6,83	
16	M-OCH ₂ OH ₂ NH- 	120-122/1	1,5410 1,0629	-	-	6,45 6,57	6,39	
17	M-OCH ₂ OH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	90,0-91/1	1,4540 0,9291	66,55 66,68	66,68 12,43	12,43 12,44	12,26	
18		70-73/0,4	1,4478 0,9240	62,01 62,06	62,06 12,99	13,07 13,06	13,07	
19	A-OCH ₂ OH ₂ NHO- ₄ H ₉ -tert	(5) 79-80/10	1,4413 0,9252	48,83 48,55	48,55 8,35	8,35 8,28	8,19	
20	M-O(CH ₂ -O-CH ₂) ₂ CH ₂ CH ₂ O-N	(6) 135-139/1	1,4608 -	-	-	-	-	
21	(E-OCH ₂ CH ₂) ₃ N	(7) -	1,4785 -	-	-	3,88 4,09	3,96	
22	(M-OCH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₃	107-108/0,35	1,4660 1,0300	68,64 68,55	68,55 5,36	5,36 5,52	5,49	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	$(\text{H}-\text{OCH}_2-\text{OH}_2)_2\text{NOH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		108-110/0,3	1,4725	1,0193	77,36	77,32	5,21	
	$\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$							5,13	4,98
24	$(\text{H}-\text{OCH}_2)_2\text{NOH}_2$	108/1		1,4562	0,9882	77,94	77,78	5,22	
								5,10	4,95

- Isolé sans avoir recours à l. distillation, suivant la technique décrite dans l'exemple. Trouvé, en %: C 74,57; H 11,62; N 11,57. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Calculé, en %: C 74,30; H 11,58.
- Chlorhydrate. $\text{T}^{\ddagger}=97-98^{\circ}\text{C}$ (recristallisation dans l'éther). Trouvé, en %:
Cl 16,10; N 16,31; N 6,25; 6,27. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$. Calculé, en %: Cl 16,03; N 6,31.
- Chlorhydrate. $\text{T}^{\ddagger}=127-128^{\circ}\text{C}$ (recristallisation dans l'éther). Trouvé, en %:
Cl 14,57; N 14,62; N 5,75; 5,88. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2$. Calculé, en %: Cl 14,71; N 5,79.
- Chlorhydrate. $\text{T}^{\ddagger}=137-138^{\circ}\text{C}$ (recristallisation dans l'éther). Trouvé, en %:
Cl 13,81; 14,10; N 5,51; 5,55. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$. Calculé, en %: Cl 13,90; N 5,48.
- Chlorhydrate. $\text{T}^{\ddagger}=131-132^{\circ}\text{C}$ (recristallisation dans l'éther). Trouvé, en %:
Cl 17,25; 17,01; N 6,75; 6,76. $\text{C}_{9}\text{H}_{18}\text{ClNO}_2$. Calculé, en %: Cl 17,10; N 6,75.
- Trouvé, en %: C 58,68; 59,10; H 7,84; 7,98. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Calculé, en %: C 58,78; H 7,69
- Trouvé, en %: C 60,90; 60,99; H 7,84; 7,75. $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_6$. Calculé, en %: C 61,17; H 7,70.

+ Température de fusion.